

25.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

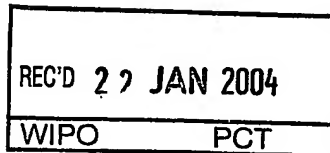
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 3 7 7 9 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 3 7 7 9 1 ]

出      願      人            宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

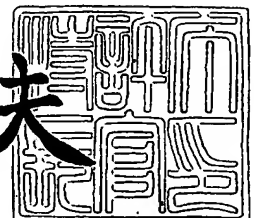


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TT100520  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/10  
【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産  
株式会社 宇部研究所内

【氏名】 平野 徹治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産  
株式会社 宇部研究所内

【氏名】 新井 竜哉

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産  
株式会社 宇部研究所内

【氏名】 木内 政行

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

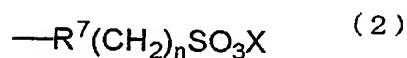
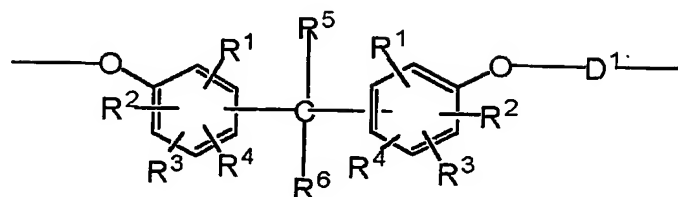
芳香族ポリアリールエーテル及びイオン伝導性ポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 (1)

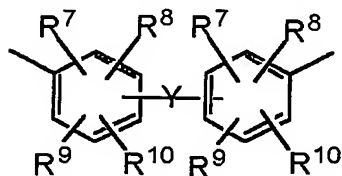
【化 1】



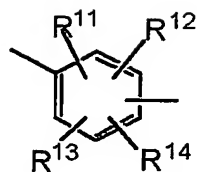
[ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式 (2)

(ここで、 $\text{R}^7$ は、なし、あるいは芳香族基、 $\text{X}$ は、水素原子、アルカリ金属を示し、 $n$ は 1 ～ 12 の整数を示す。)

で表される構造であり、少なくとも $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ のどちらかは、化学式 (2) で表される構造である。また、 $\text{D}^1$ は、



(ここで、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、ニトロ基を、 $\text{Y}$ は、 $\text{---S(=O)}_2\text{---}$ または $\text{---C(=O)---}$ を示す。)  
) または、



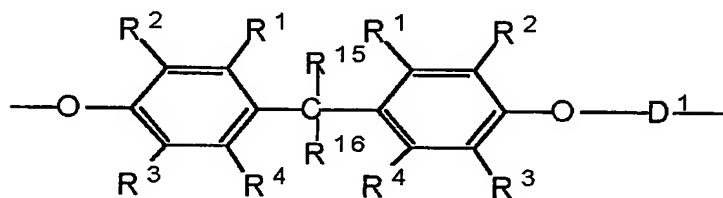
(ここで、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つは、ニトロ基、シアノ基である。)

で表される構造を示す。]

で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアリールエーテル。

#### 【請求項2】

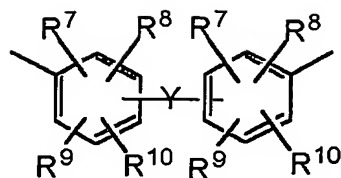
化学式(3)



[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式(4)

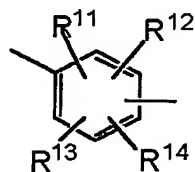


(ここで、Xは、水素原子、アルカリ金属を示し、nは1～12の整数を示す。)  
で表される構造であり、少なくとも $R^{15}$ と $R^{16}$ のどちらかは、化学式(4)で表される構造である。また、 $D^1$ は、



(ここで、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1-3のアルキル基、ニトロ基を、Yは、 $-S(=O)_2-$ または $-C(=O)-$ を示す。)

または、



(ここで、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1-3のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つは、ニトロ基、シアノ基である。)

で表される構造を示す。]

で表される構造単位を有することを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリアリールエーテル。

【請求項3】 請求項1～2に記載の構造を有するイオン伝導性ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する新規な芳香族ポリアリールエーテルに関するものであり、本発明の新規な芳香族ポリアリールエーテルは、燃料電池、2次電池、キャパシタ、イオン交換樹脂、イオン交換膜、分離膜などの高分子電解質や高分子電解質膜として有用である。

## 【従来の技術】

## 【0002】

芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトンなどの芳香族ポリアリールエーテルは、スルホン酸基を導入することによって高分子電解質となり、例えば、イオン交換樹脂、イオン交換膜、燃料電池用高分子電解質膜などの用途に用いられている。その多くは、芳香環に直接スルホン酸基が結合したものである。しかし、芳香環に直接結合したスルホン酸基は、飯田弘忠、「有機合成化学」、培風館、東京、1975年、p. 139（非特許文献1）などに記載されているように、水分存在下、酸性条件で容易にスルホン酸基が脱離する欠点を有している。

## 【0003】

例えば、A. Higuchi et al, J. Appl. Polym. Sci, Vol.36, 1753 (1988)（非特許文献2）や、特開2002-110174号公報（特許文献1）に、アルキルスルホン化されたポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンなどが開示されているが、該当する高分子をアルキルスルホン化する（高分子反応）ことにより製造している。しかし、高分子反応は、反応が不均一になったり、反応の制御や分子設計が困難であるなどの問題がある。したがって、前述のポリマーの原料となるアルキルスルホン基を有する2価のフェノール化合物から合成されるアルキルスルホン化芳香族ポリアリールエーテルが求められていた。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開2002-110174号公報

## 【非特許文献1】

飯田弘忠、「有機合成化学」、培風館、東京、1975年、p. 139

## 【非特許文献2】

A. Higuchi et al, J. Appl. Polym. Sci, Vol.36, 1753 (1988)

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、側鎖にアルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ

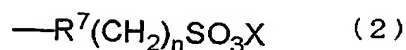
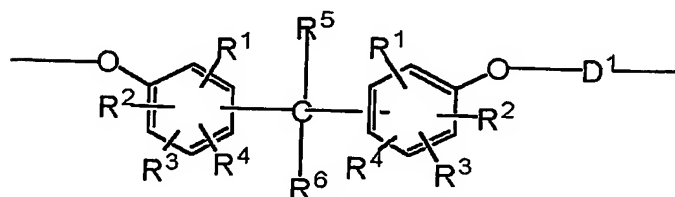
金属塩を有する芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトンなどの新規な芳香族ポリアリールエーテルを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、化学式 (1)

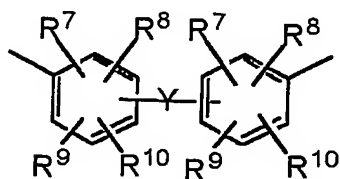
【化2】



[ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式 (2)

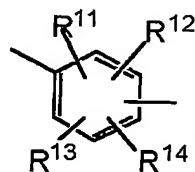
(ここで、 $\text{R}^7$ は、なし、あるいは芳香族基、 $\text{X}$ は、水素原子、アルカリ金属を示し、 $n$ は1～12の整数を示す。)

で表される構造であり、少なくとも $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ のどちらかは、化学式 (2) で表される構造である。また、 $\text{D}^1$ は、



(ここで、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基を、 $\text{Y}$ は、 $\text{—S(=O)}_2\text{—}$ または $\text{—C(=O)—}$ を示す。

または、

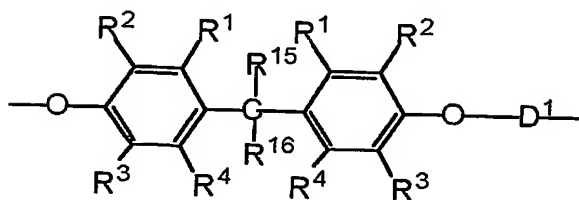


(ここで、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つは、ニトロ基、シアノ基である。) で表される構造を示す。]

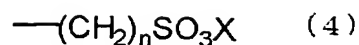
で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアリールエーテルに関する。

【0007】

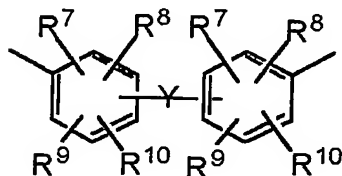
また、化学式(3)



[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式(4)

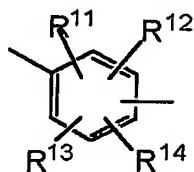


(ここで、Xは、水素原子、アルカリ金属を示し、nは1～12の整数を示す。) で表される構造であり、少なくともR<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>のどちらかは、化学式(4)で表される構造である。また、D<sup>1</sup>は、



(ここで、R<sup>7</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基を、Yは、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ または $-\text{C}(=\text{O})-$ を示す。)

または、



(ここで、R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>のうち少なくとも1つは、ニトロ基、シアノ基である。)

で表される構造を示す。]

で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアリールエーテルが好ましい。

【0008】

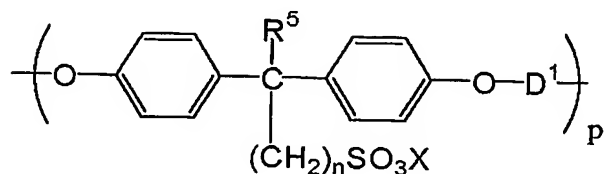
#### 【発明の実施の形態】

本研究者らは前述の問題について鋭意検討を重ねた結果、アルキルスルホン酸基および／またはそのアルカリ金属塩を有するビスフェノール化合物を原料とし

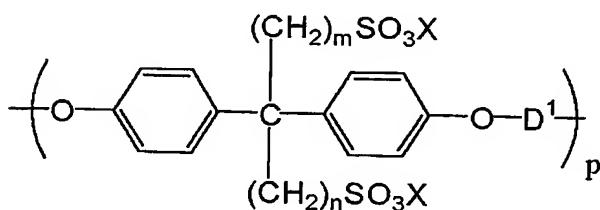
て芳香族ポリアリールエーテルを合成することにより、本発明に到達した。

【0009】

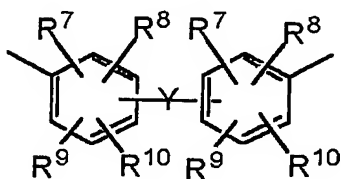
上記の化学式で表される本発明の芳香族ポリアリールエーテルとしては、下式で表されるものが好ましい。



または、

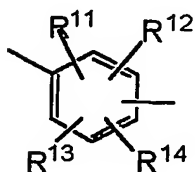


[ここで、 $\text{R}^5$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基で表される構造であり、 $\text{D}^1$ は、



(ここで、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基を、Yは、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ または $-\text{C}(=\text{O})-$ を示す。)

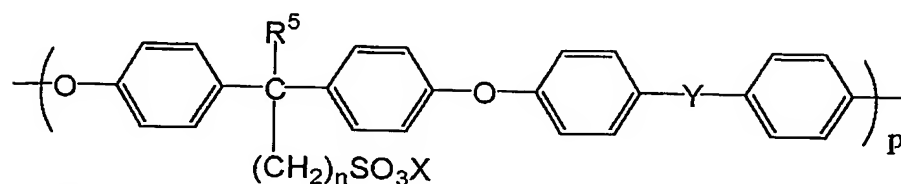
または、



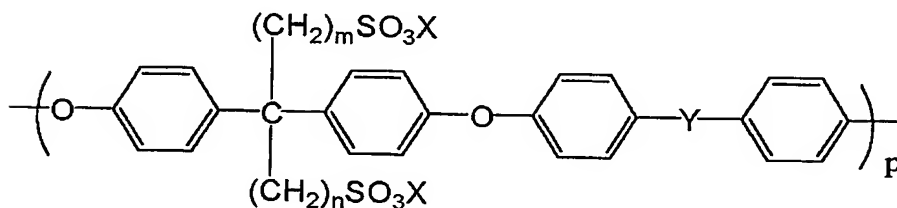
(ここで、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つは、ニトロ基、シアノ基である。)

で表される構造を示し、 $m$ 、 $n$ は、独立して1～12の、 $p$ は、5～2500の整数を表す。]

特に、より具体的なポリマーとしては、



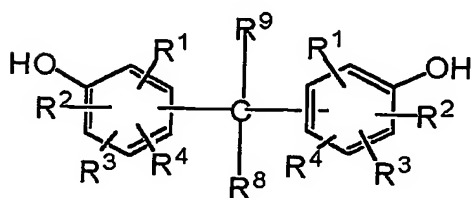
または、



[ここで、 $R^5$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基で表される構造であり、 $Y$ は、 $-S(=O)_2-$ または $-C(=O)-$ を表し、 $m$ 、 $n$ は、独立して1～12の、 $p$ は、5～2500の整数を表す。]

が挙げられる。

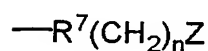
【0010】



本発明のアルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する

新規な芳香族ポリアリールエーテルは、アルキルスルホン酸アルカリ金属塩を有するビスフェノール化合物より合成される。本発明に用いられるアルキルスルホン酸アルカリ金属塩を有するビスフェノール化合物は、化学式 (5)

[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 $R^5$ と $R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、芳香族基、あるいは化学式 (6)



(ここで、 $R^7$ は、なし、あるいは芳香族基を、 $Z$ は、ハロゲン原子を、 $n$ は 1 ~ 12 の整数を示す。)

で表される構造であり、少なくとも $R^8$ と $R^9$ のどちらかは、化学式 (6) で表される構造である。]

で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基をスルホン化することによって合成される。

#### 【0011】

前述の化学式 (5) で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物は、ビスフェノール A に代表される既存のビスフェノール類の合成方法を用いて合成することができ、例えば、米国特許 6,353,079 などに記載されているように、ハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物と 1 価のフェノール化合物とから、酸触媒、必要ならば助触媒の存在下に合成される。

#### 【0012】

本発明で、化学式 (5) で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に用いられるハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物は、その分子に 1 つのケトン基あるいはアルデヒド基と、少なくとも 1 つ以上のアルキル基に結合したハロゲン基とを有するものであり、具体的には、クロロアセトアルデヒド、クロロアセトン、4-クロロ-2-ブタノン、3-クロロ-2-ブタノン、1-クロロ

ー3ーペンタノン、5ークロロー2ーペンタノン、1ークロロー5ーヘキサノン、1ークロロー3, 3ージメチルー2ーブタノン、2ークロロアセトフェノン、4ークロロブチロフェノン、2ークロロー4'ーフルオロアセトフェノン、4ークロロー4'ーフルオロブチロフェノン、3ークロロー4'ーフルオロプロピオフェノン、4ークロロー4'ーメトキシブチロフェノン、3ークロロプロピオフェノン、2ーブromoアセトフェノン、2ーブromoー4'ークロロアセトフェノン、4'ーブromoー3ークロロプロピオフェノン、4'ーブromoー4ークロロブチロフェノン、2ーブromoー2' , 4'ージメトキシアセトフェノン、2ーブromoー2' , 5'ージメトキシアセトフェノン、2ーブromoー4'ーフルオロアセトフェノン、2ーブromoイソブチロフェノン、2ーブromoー2'ーメトキシアセトフェノン、2ーブromoー3'ーメトキシアセトフェノン、2ーブromoー4'ーメトキシアセトフェノン、2ーブromoー4'ーメチルアセトフェノン、4ー(ブromoメチル)ベンゾフェノン、2ーブromoー4'ーフェニルアセトフェノン、1ーブromoピナロン、2ーブromoプロピオフェノン、4ー(クロロアセチル)カテコール、2ークロロプロピオフェノン、3ークロロプロピオフェノン、1, 3ージクロロー2ープロパノン、1, 5ージクロロー3ーペンタノン、1, 7ージクロロー4ーヘプタノン、1, 8ージクロロー4ーオクタノン、1, 9ージクロロー5ーノナノン、1, 3ージブromoー2ープロパノン、1, 5ージブromoー3ーペンタノン、1, 7ージブromoー4ーヘプタノン、1, 8ージブromoー4ーオクタノン、1, 9ージブromoー5ーノナノン)等をあげることができる。

### 【0013】

本発明で、化学式(5)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に用いられる1価のフェノール化合物としては、例えば、フェノール、oークレゾール、mークレゾール、pークレゾール、2ーエチルフェノール、3ーエチルフェノール、4ーエチルフェノール、2ープロピルフェノール、4ープロピルフェノール、2, 3ージメチルフェノール、2, 4ージメチルフェノール、2, 5ージメチルフェノール、2, 6ージメチルフェノール、3, 4ージメチルフェノール、3, 5ージメチルフェノール、2, 3, 5ートリメチルフェノール、2, 3, 6ートリメチルフェノール、などをあげることができ、反応性、入手のし易さ、

あるいは、本発明のビスフェノールを原料とする高分子合成時の反応性から、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノールが好ましい。

#### 【0014】

前述のハロゲン化ケトン化合物と1価のフェノール化合物との反応において、その使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノール化合物の精製の容易さや経済性などの点から、未反応のハロゲン化ケトン化合物の量は出来るだけ少ないことが望ましく、したがって、1価のフェノール化合物を化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利であり、ハロゲン化ケトン化合物1モル当たり、3～200モル、好ましくは5～150モルの1価のフェノール化合物が用いられる。

#### 【0015】

反応温度は、通常30～150℃、好ましくは35～110℃の範囲であり、反応温度が30℃未満では反応速度が遅く、また、場合により、固化することがあることから好ましくない。一方、150℃を超えると反応制御が困難となり、副反応物が多くなることから好ましくない。1価のフェノール化合物が溶媒として働くことから、通常、他の溶媒は必要としない。

#### 【0016】

酸触媒としては、塩酸、硫酸、アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸、また、スルホン化スチレンージビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂などのスルホン酸型イオン交換樹脂などを用いることができ、酸触媒の使用量は、一般に前述のハロゲン化ケトン化合物に対して、0.05～30モル%、好ましくは、0.1～25モル%の範囲である。

#### 【0017】

必要ならば用いられるメルカプタン類は、分子内にSH基を有するものであり、アルキルメルカプタンや、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカプトカルボン酸

、アミノアルカンチオール、メルカプトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオール、2, 2-ジメチルチアゾリジンなどのアミノアルカンチオール、メルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールなどが挙げられる。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのメルカプタン類の使用量は、一般に前述のハロゲン化ケトン化合物に対して、0.1~30モル%、好ましくは、0.15~25モル%の範囲である。また、酸触媒と助触媒を兼ねたものとして、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸のようなメルカプトスルホン酸類を用いることもできる。

#### 【0018】

合成されたハロゲン化ビスフェノール化合物は、必要に応じて、溶媒洗浄、抽出、カラム分別などを行うことによって精製することができる。

#### 【0019】

本発明において、前述の化学式(6)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基のスルホン化は、ハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基に対し、1~10倍モル、好ましくは、1.1~5倍モルの亜硫酸ナトリウム、あるいは、亜硫酸カリウムと、溶媒還流下、0.5~72時間反応させることにより達成できる。この時用いられる溶媒としては、水、あるいは、水/アセトン混合溶媒が好ましい。水/アセトン混合溶媒を使用する時のアセトン使用量は、0.5~60重量%であり、好ましくは、1~50重量%である。

#### 【0020】

合成されたアルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩は、必要に応じて、溶媒洗浄、抽出、カラム分別などを行うことによって精製することができる。また、前述の酸触媒、あるいは、その水溶液などによって処理することにより、アルカリ金属を除去し、スルホン酸に置換後、別のアルカリ金属に置換することができる。

## 【0021】

本発明において、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリーールエーテルは、二価フェノールである前述のアルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩を原料として、例えば、上田充，「新高分子実験学3 高分子の合成・反応(2)」，共立出版(1996)，東京，p.10～P.24に記載されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と電子吸引基を有する芳香族ジハライド類との求核置換反応によって合成することができる。

## 【0022】

本発明において用いられる芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(2-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-フルオロフェニル)スルホンなどのスルホン基を有する芳香族ジハライド、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、2,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、などのケトン基を有する芳香族ジハライド、2,6-ジフルオロベンゾニトリルなどニトリル基を有する芳香族ジハライドなどを挙げることができる。これらは、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。これらのなかで、好ましくは、入手のし易さ、反応性からビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノンを挙げることができる。

## 【0023】

本発明において、二価フェノールのジアルカリ金属塩は、上記の二価フェノールは、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の化合物との反応によって得ることができる。

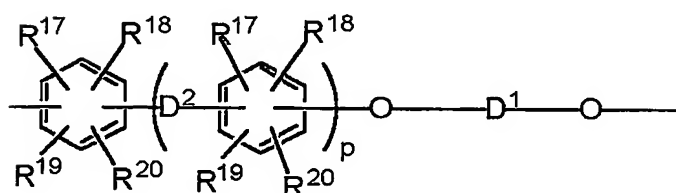
## 【0024】

二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類の反応は、溶媒とし

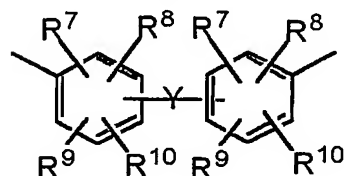
て、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒を用いることができる。反応温度は、140℃～320℃が好ましく、反応時間は、0.5時間～100時間が好ましい。

#### 【0025】

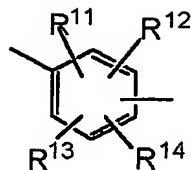
本発明において、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリールエーテルには、アルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩以外の二価のフェノールを原料とする、化学式(7)



[ここで、R17～R18は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基を、D2は、なし、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ あるいは $-C(CH_3)_2-$ を、pは、0～3の整数を示す。また、D1は、



(ここで、R7～R10は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基を、Yは、 $-S(=O)_2-$ または $-C(=O)-$ を示す。)、または、



(ここで、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つは、ニトロ基、シアノ基である。)

で表される構造を示す。]

で表される構造単位との共重合体も含まれる。その共重合体は、ランダム共重合体あるいはブロック共重合体のどちらでもかまわない。アルキルスルホン酸アルカリ金属塩を有さない(化学式(7)で表される)構造単位は、95重量%以下であり、好ましくは、90重量%以下、さらに好ましくは、85重量%以下である。アルキルスルホン酸アルカリ金属塩を有さない構造単位が95重量%より大きいと、特性が発現し難くなり好ましくない。

#### 【0026】

芳香族ポリアリールエーテル共重合体の合成に用いられるアルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩以外の二価のフェノール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどを挙げることができ、好ましくは、入手のし易さ、反応性から、ハイドロキノン、4,4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒ

ドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホンを挙げることができる。

#### 【0027】

本発明において、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリールエーテルあるいは芳香族ポリアリールエーテル共重合体の重合度は、5～2500の範囲であり、より好ましくは、10～2000の範囲である。重合度が5より小さいと特性が発現し難くなり、一方、2500を超えると膜の成形が困難となるなどして好ましくない。

#### 【0028】

本発明において、アルキルスルホン酸アルカリ金属塩から、アルキルスルホン酸への変換は、塩酸、硫酸などの水溶液で処理することにより、容易に達成することができ、その変換は、合成後に行っても良く、また、膜、シート、繊維（中空糸を含む）、成形体などへ成形後に行っても良い。

#### 【0029】

本発明において、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリールエーテルあるいは芳香族ポリアリールエーテル共重合体の利用において、その形状に特に制限はなく、膜、シート、繊維（中空糸を含む）、成形体などの形状で利用できる。また、成形方法にも特に制限はなく、押出し法、キャスト法あるいは射出成形法などの方法を用いることができる。膜を成形する場合であれば、溶媒キャスト法、熔融キャスト法などで製膜でき、例えば、溶媒キャスト法ならば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、メタノール、水、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒に溶解し、支持体上に流延後、極性溶媒を蒸発除去することによって製膜される。

#### 【0030】

本発明のは、必要ならば、本発明の特性を損なわない限り、スルホン酸基の一部が金属塩となっても良い。また、繊維、多孔膜などで補強することができる。さらに、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれ

らの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、白金、シリカゲル、シリカ、ゼオライトなどの無機物、他の高分子をブレンドすることもできる。

### 【0031】

以下、実施例および参考例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例および参考例における各測定は以下のように行った。

#### <ガスクロマトグラフー質量分析 (GCMS) >

島津製作所製GC-MS QP1000を用いて、カラム: Ultra ALLOY+  
-1 0.5  $\mu$ m 0.5  $\phi$   $\times$  15m、カラム温度: 70 $\sim$ 320 $^{\circ}$ C 10 $^{\circ}$ C/分、  
キャリアーガス: He 25mL/分、イオン化法: EI法、の条件で測定した。

### 【0032】

#### <イオン伝導度>

恒温恒湿機中で、2mmの間隔で白金線が取り付けられ、その間にスリットを設けてあるテフロン板と、通常のテフロン板の間に5mm幅のフィルムを挟み、50 $^{\circ}$ C、90%RHで、日置電機(株)製3532 LCRハイテスタを用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

#### <イオン交換容量>

試料を0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液に、60 $^{\circ}$ Cで3時間浸漬後、その水酸化ナトリウム水溶液を、0.05Nの塩酸で滴定し、試料浸漬により消費された水酸化ナトリウム量を求めることにより、イオン交換容量を求めた。

#### [合成例1]

#### <2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタンの合成>

5-クロロ-2-ペンタノン24.11g(0.2モル)とフェノール118.2g(2モル)および3-メルカプトプロパンスルホン酸6.25g(0.04モル)を、冷却管と窒素導入管付きのフラスコに入れ、38 $\sim$ 42 $^{\circ}$ Cで18時間、窒素気流下、マグネチックスターラーで攪拌した。反応後、得られた溶液を、多量の蒸留水で、2回洗浄した。有機層を、炭酸ナトリウム水溶液(2重量%)

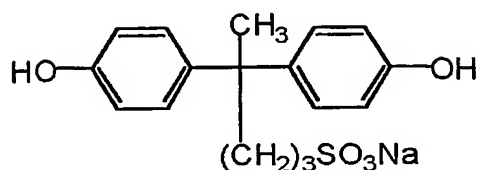
1 Lで洗浄、さらに、蒸留水で2回洗浄した後、室温で減圧乾燥した。得られた固形分を、酢酸エチルで抽出し、室温で減圧乾燥した。得られた固体の12 gを、カラムクロマト（ワコーゲルC-200（和光純薬工業）、移動相：クロロホルム）で精製し、室温で減圧乾燥して、透明な固体を得た。得られたものの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒：クロロホルム、内部標準：TMS）では、1.5～1.6 ppm（メチル基とメチレン基に挿まれたメチレン基）、2.1～2.2 ppm（メチン基横のメチレン基）、3.4～3.5 ppm（塩素原子横のメチレン基）、6.6～6.8 ppm、7.0～7.1 ppm（フェニル基）のシグナルが観察され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-5-クロロペンタンに一致した。また、GC-MSでは、単一のピークが観察され、その分子量が、290であった。このことは、得られたものが、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-5-クロロペンタンであり、その純度（GC測定）は100%であることを示す。

### 【0033】

<2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタンスルホン酸ナトリウムの合成>

2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-5-クロロペンタン7.27 g（0.025モル）、亜硫酸ナトリウム4.73 g（0.038モル）、蒸留水100 gを冷却管付きのフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、18時間還流した。得られた水溶液をろ過して、生成した粘稠物を除去し、酢酸エチルで洗浄後、水層を減圧乾燥した。得られた固体を、ブタノールに溶解し、不溶分をろ別した後、蒸留水で抽出した。水層を、酢酸エチルで洗浄後、減圧乾燥した。得られた固体をイソプロパノールに溶解し、多量の酢酸エチルを添加して、白色固体（7.1 g、収率80%）を析出させた。得られた固体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒：重水、内部標準：TMS）では、1.4～1.7 ppm（メチル基とメチレン基に挿まれたメチレン基）、2.0～2.2 ppm（メチン基横のメチレン基）、2.7～2.9 ppm（スルホン酸基横のメチレン基）、6.8～6.9 ppm、7.0～7.1 ppm（フェニル基）のシグナルが観察され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペン

タンスルホン酸に一致した。また、元素分析では、ナトリウムの含有量は 6.63% (理論: 6.41%) であった。このことは、得られたものが、化学式 (8) で表される 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタンスルホン酸ナトリウムであることを示す。



#### 【0034】

[実施例 1] アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの合成

合成例 1 で得られた 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタンスルホン酸ナトリウム 3.58g (0.01 モル)、ビス (4-フルオロフェニル) スルホン 2.54g (0.01 モル)、炭酸カリウム 2.07g (0.015 モル)、ジメチルスルホキシド 30g、トルエン 20g を攪拌機、冷却管付き水分定量器、窒素導入管付きのフラスコに入れ、窒素気流下、145~150℃で、4 時間環流した。水の流出が終了したことを確認した後、トルエンを除去し、175℃に昇温し、18 時間保持した。得られた粘稠液をろ過し、固形分を除去した後、多量の水に投入して、固体を析出させた。得られた固体をろ別、乾燥後、20 重量% となるように、N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し、その溶液をガラス板に流延、150℃で乾燥後、ガラス板からはく離して透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、180 度に折り曲げても割れることなく、十分な強度を保持していた。また、このフィルムのイオン伝導度は、 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であった。

上記のフィルムを、1N の硫酸水溶液で、80℃で 3 時間処理後、洗浄水が中性を示すまで、水洗した。このフィルムのイオン伝導度は、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  であった。また、イオン交換容量は、1.76 ミリ当量/g であった。このことは、酸処理後のフィルムは、アルキルスルホン酸に変換されていることを示す。

#### 【0035】

【実施例 2】 アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の合成  
合成例 1 で得られた 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタンスルホン  
酸ナトリウム 10 g (0.025 モル)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)  
プロパン 5.79 g (0.025 モル)、ビス (4-フルオロフェニル) ス  
ルホン 12.89 g (0.05 モル)、炭酸カリウム 9.12 g、ジメチルスルホ  
キシド 150 g、トルエン 50 g を攪拌機、冷却管付き水分定量器、窒素導入管付  
きのフラスコに入れ、窒素気流下、145~150℃で、4 時間環流した。水の  
流出が終了したことを確認した後、トルエンを除去し、175℃に昇温し、18  
時間保持した。得られた粘稠液をろ過し、固形分を除去した後、多量の水に投入  
して、固体を析出させた。得られた固体をろ別、乾燥後、20 重量%となるよう  
に、N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し、その溶液をガラス板に流延、15  
0℃で乾燥後、ガラス板からはく離して透明なフィルムを得た。得られたフィル  
ムは、180 度に折り曲げても割れることなく、十分な強度を保持していた。

上記のフィルムを、1N の硫酸水溶液で、80℃で 3 時間処理後、洗浄水が中  
性を示すまで、水洗した。このフィルムのイオン伝導度は、 $2.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$   
であった。また、イオン交換容量は、0.92 ミリ当量/g であった。この  
ことは、酸処理後のフィルムは、アルキルスルホン酸に変換されていることを示  
す。

#### 【0036】

#### 【発明の効果】

燃料電池、2 次電池、キャパシタ、イオン交換樹脂、イオン交換膜、分離膜な  
どの高分子電解質や高分子電解質膜として有用である、側鎖にアルキルスルホン  
酸、および/または、そのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリエーテルスルホン  
、芳香族ポリエーテルケトンなどの新規な芳香族ポリアリールエーテルを提供す  
ることができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 側鎖にアルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトンなどの新規な芳香族ポリアリールエーテルを提供することを目的とする。

【解決手段】 特定の構造単位を有し、アルキルスルホン酸、および／または、そのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物を用いた新規な芳香族ポリアリールエーテル。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 7 7 9 1
受付番号	5 0 3 0 0 2 4 5 0 7 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月17日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 7 7 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社